

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139540

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

Int.Cl.

C04B 35/49  
H01L 41/187

(71)Application number : 08-290762

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(72)Date of filing : 31.10.1996

(72)Inventor : TANI TAKAO  
MAKINO HIROAKI  
KAMIYA NOBUO

## PIEZOELECTRIC MATERIAL

## Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric material having large electric field induced strain in an electric field having large electrostriction amplitude.

SOLUTION: A noble metallic element other than Ag, e.g. Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt or Au or an alloy of the noble metallic element and Ag is added to PZT (lead zirconate titanate) ceramics by  $\geq 0.35$  pt.wt. base on 100 pts.vol. of PZT ceramics to obtain the objective piezoelectric material. Since noble metal particles are dispersed in PZT, electric field induced electrostriction can be increased.

## LEGAL STATUS

date of request for examination]

date of sending the examiner's decision of rejection]

date of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
to registration]

date of final disposal for application]

patent number]

date of registration]

number of appeal against examiner's decision of  
rejection]date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES \*

The Patent Office is not responsible for any  
errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
\*\* shows the word which can not be translated.  
In the drawings, any words are not translated.

---

AIMS

---

Claim(s)  
Claim 1] Piezoelectric material characterized by adding 0.35 or more parts by volume of alloys of the noble-metals  
element (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) except Ag or this noble-metals element, and Ag to this PZT ceramics 100 part by  
volume to the PZT (titanic-acid lead zirconate) ceramics.

---

Translation done.]

NOTICES \*

an Patent Office is not responsible for any  
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
\*\* shows the word which can not be translated.  
the drawings, any words are not translated.

---

## FAILED DESCRIPTION

---

ailed Description of the Invention]

01]

ld of the Invention] This invention relates to a PZT ceramics ingredient at the piezoelectric material with which  
ributed addition of noble metals or its alloy was carried out.

02]

scription of the Prior Art] although the PZT ingredient which added Ag to JP,3-223149,A is indicated as a  
oelectric material which added noble metals into the PZT ceramics ingredient conventionally -- Ag -- the low  
ting point (961 degrees C) -- and since it is easy to oxidize, it dissolves in a PZT ingredient, or becomes an oxide,  
the improvement device in the distortion engine performance by noble-metals particle distribution of piezoelectric  
erial cannot be discovered. Moreover, the PZT ingredient which carried out addition of the palladium metal powder  
itanic-acid lead zirconate 0.02 to 0.4% of the weight (0.4 % of the weight is equivalent to about 0.27 capacity %) is  
icated by JP,7-232962,A. However, there are [ to discover the improvement device in the distortion engine  
formance by metal-particles distribution of piezoelectric material ] too few volume rates of the noble-metals particle  
he inside of a PZT ingredient in this case.

03]

blem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and aims  
ffering piezoelectric material with the big amount of electric-field induction distortion under large amplitude electric  
d.

04]

ans for Solving the Problem] this invention person etc. repeats research wholeheartedly about the amount of  
tric-field induction distortion of a PZT ceramics ingredient, and completes this invention. Piezoelectric material of  
; invention is characterized by adding 0.35 or more parts by volume of alloys of the noble-metals element (Ru, Rh,  
Os, Ir, Pt, Au) except Ag or this noble-metals element, and Ag to this PZT ceramics 100 part by volume to the PZT  
anic-acid lead zirconate) ceramics.

05] As for the addition of this noble-metals element or an alloy with Ag, it is desirable that it is the range of 0.35 to  
parts by volume to PZT ceramics 100 part by volume. There are too few volume rates of a noble-metals particle that  
addition of a noble-metals element or an alloy is less than 0.35 parts by volume to the PTZ ceramic 100 part-by-  
ume section, and since the improvement device in the distortion engine performance by noble-metals particle  
tribution is not discovered, it is not desirable. If an addition exceeds ten parts by volume, since the distance between  
le-metals particles becomes near too much and discharge and dielectric breakdown may be caused on the other hand  
he time of electric-field impression, as for an addition, it is desirable that they are ten or less parts by volume.

06]

nbodiment of the Invention] The piezoelectric material of this invention adds 0.35 or more parts by volume of alloys  
the noble-metals element except Ag or this noble-metals element, and Ag to PZT ceramics 100 part by volume into a  
T ceramics ingredient, and is constituted. If a noble-metals particle carries out homogeneity distribution in the grain  
ndary of a PZT ceramics particle, in order that all grain boundaries may discover a distortion performance option,  
; improvement effectiveness in the distortion engine performance is large. The direction with as many [ several or  
re times ] noble-metals particle numbers as particle number [ PZT ceramics ] is desirable at the point. In order to  
fill this condition, as for noble-metals particle diameter, it is desirable that it is 1/10 or less [ of PZT particle  
meter ].

07] The improvement effectiveness in the distortion engine performance according that an addition noble-metals  
rticle is less than 0.35 parts by volume to PZT ceramics 100 part by volume to distribution of a noble-metals particle

not small desirable. It is [ on the other hand, if noble-metals particle weight exceeds ten parts by volume, although it may be based also on the path of a noble-metals particle flow pass is made, and / possibility of dielectric-breakdown generating ] and is not desirable. Therefore, as for noble-metals particle weight, it is desirable that it is below 10 atomic %. As a noble-metals particle to add, the melting point is higher than the usual burning temperature (1000 degrees C or more) of a PZT ceramics ingredient, and Pt, Au, Ir, Pd, Rh(s), Ru and Os(es) excellent in oxidation resistance, these alloys, etc. are mentioned. Rather than the burning temperature of a PZT ceramics ingredient, Ag is not limited by this invention; the low melting point and in order to be easy to oxidize and not to remain substantially as a noble-metals particle after baking. However, Ag alloys, such as an Ag-Pd alloy which raised thermal resistance by alloying, can be used as a particulate material.

[08] Especially the distributed approach of a noble-metals particle is not limited. PZT ceramics ingredient powder and exotic powdered metal may be mixed with dry type or wet. Moreover, PZT ceramics ingredient powder and the solution (for example, platinum salt nitric-acid solution) containing noble-metals ion may be mixed, and you may dry. Particle size of a noble-metals particle and especially a distributed gestalt are not limited. However, when noble-metals particle diameter is comparable as PZT ceramics ingredient particle size, the grain boundary where a noble-metals particle does not exist increases from the problem of the upper limit of variance, and the improvement of effectiveness in the amount of distortion becomes small. Therefore, as for noble-metals particle diameter, it is desirable that it is 1/10 or less [ of PZT ingredient particle size ].

[09] Since a noble-metals particle is not ground depending on mixing with PZT ceramics, it is desirable to prepare 10 or less noble-metals particle of PZT ceramics sintered compact particle size beforehand. Or if it mixes [ PZT ceramics powder and ], it dries and the solution containing noble-metals ion is cracked, the PZT powder which supported the noble-metals particle detailed enough will be obtained.

[10] Hereafter, an example explains concretely.

[Example] Specified quantity [ every ] weighing capacity of PbO of a high grade, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and MgO powder was carried out so that it might become the empirical formula of [(Pb<sub>0.07</sub>La<sub>0.03</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>6</sub>Zr<sub>0.47</sub>Ti<sub>0.44</sub>Nb<sub>0.03</sub>]<sub>100</sub>O<sub>3</sub>, and it dried enough and mixed. Temporary quenching of this mixed powder was carried out using the MgO spread on 700-900 degrees C and the conditions of 1 - 10 hours. Wet grinding of the temporary-quenching powder was carried out with the ball mill (inside of ZrO<sub>2</sub> ball and ethanol) for 8 to 72 hours. The slurry was dried and cracked and PZT ceramics ingredient powder was obtained. Wet blending of the water solution containing the exotic powdered metal or noble-metals ion of the specified quantity was added and carried out to this PZT ceramics ingredient powder. The slurry was dried and cracked and 0.1 parts by volume and the PZT ceramics ingredient powder which 0.5 part-by-volume % addition was done 0.4 part by volume 0.35 part by volume 0.3 part by volume 0.2 part by volume were obtained for noble metals (Pt, Pd, Ag) to the PZT ceramics 100 above-mentioned part by volume. In addition, the noble-metals addition (addition volume) was calculated from the consistency of PZT and the consistency of noble metals which were made to sinter without adding noble metals.

[11] After preforming the obtained sample powder with a 1 shaft press (399MPa), CIP shaping was carried out by the pressure of 294MPa, and the pellet of the shape of a disk type with a diameter [ of about 15mm ] and a thickness of about 2mm was produced. The pellet was calcinated among atmospheric air using the spread made from an alumina on 100-1300 degrees C and the conditions of 2 - 4 hours. Baking was performed where a pellet is embedded at the pad material of the same presentation. After grinding both sides of a fired pellet, Au electrode was given to both sides by ion sputtering. Then, polarization processing (1-5kV [ /mm ] electric field are impressed for 5 to 60 minutes) of the sample was carried out in 80-150-degree C insulating oil, and it considered as the sample for measurement. The amount of electric-field induction distortion of a test sample was measured using the minute displacement measurement equipment of hereinafter development. It is [ equipment / this ] measurable with a sufficient precision under high voltage shrinkage stress in the amount of distortion of the thickness direction of a pellet (1 micrometer or less). The Measuring condition was set to compressive-stress 20MPa among ordinary temperature and atmospheric air, and the amount of electric-field induction distortion at the time of impressing -0.4-+1.2kV [ /mm ] electric field was evaluated.

[12] The X diffraction pattern (2theta=20 degree-70 degree) of the polished surface of the sample which added noble-metals additive-free and 0.4 part by volume of Pt(s) with 0.2 parts by volume to PZT ceramics 100 part by volume is shown in drawing 1 . (Pt addition is a rate to PZT ceramics 100 part by volume among drawing 1 .) In what showed in drawing 1 and added Pt like, Pt (111) and a peak (200) were observed and peak intensity became large in proportion to the amount of permutations. That is, it was checked that Pt does not dissolve to PZT ceramics but exists in the state of a crystal.

[13] The amount of electric-field induction distortion to Pt, Pd, and Ag addition is shown in drawing 2 . (Fund ZP

\*\*\*\*\* in drawing 2 is a rate to PZT ceramics 100 part by volume.)

in drawing 2, by Pt addition system and Pd addition system, the amount of distortion fell a little and showed the behavior of increasing after that, in the field of 0.3 or less parts by volume with few additions. When an addition becomes 0.35 or more parts by volume, it turns out that the improvement effectiveness in the distortion engine performance becomes large, and the amount of distortion more than non-added elegance is obtained. To it, by addition less than 0.35 parts by volume, the improvement effectiveness in the distortion engine performance is small, and it is out that the amount of distortion is below non-added elegance. Moreover, in Ag addition article, even if an addition becomes 0.35 or more parts by volume, there is no improvement effectiveness in the distortion engine performance, and it turns out that the amount of distortion is below non-added elegance.

14] In addition, when arguing about the improvement in a property by particle distribution, the number of mols or weight but the occupied volume of a particulate material are important. Therefore, since the specific gravity of about to 8.0 Pd of the specific gravity of PZT ceramics is about 12, 0.4% of the weight of the conventional example is 0.25 to 0.27 capacity %, 0.5 % of the weight is 0.31 to 0.33 capacity %, and it is outside a generic claim in this case.

15] The improvement in the distortion engine performance by Pt addition of this invention is the result of existing in grain boundary instead of dissolution into the PZT ingredient of a noble-metals element as a noble-metals particle so clearly also from the X diffraction pattern of drawing 1. With the point, it is hard to oxidize with PZT ceramics during temperature, and also Ag alloy whose thermal resistance improved with the noble-metals element, or those alloys or a noble-metals element exists as a metal similarly in a PZT ingredient, and it is thought that the effectiveness of the improvement in the distortion engine performance of a piezo electric crystal is discovered.

16] [Effect of the Invention] A PZT ceramics ingredient will generate distortion by the inverse piezoelectric effect and grain revolution, if electric field are impressed, but since each particle is usually carrying out random orientation, the distortion generating direction changes with particles at the time of electric-field impression. Therefore, deformation of each particle is restrained by the surrounding particle and the amount of distortion of ingredient essence is not obtained. The grain boundary of a PZT ceramics ingredient is made to distribute a noble-metals particle, a noble-metals particle will deform plastically at the time of deformation of each particle, and it will be thought that a part of constraint from a neighbor particle is eased. By this restricted relaxation, the amount of distortion of each particle becomes large, and it is thought that the amount of distortion as the whole sample also improves. Consequently, the amount of electric-field induced distortion under large amplitude electric field can be enlarged.

---

translation done.]

NOTICES \*

Canadian Patent Office is not responsible for any  
 damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## AWINGS

Figure 1]

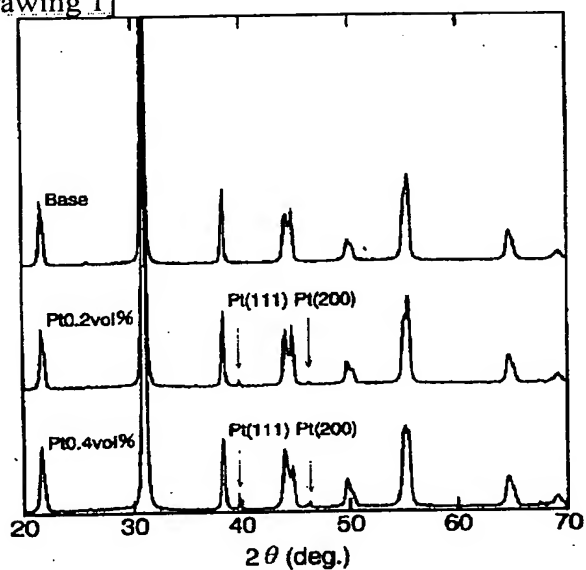
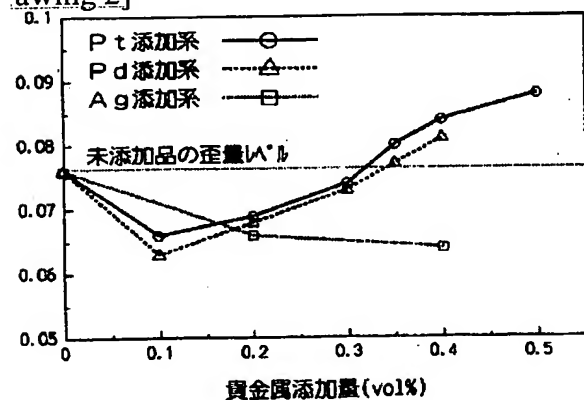


Figure 2]



Translation done.]

9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139540

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

A

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-290762

(22) 出願日

平成8年(1996)10月31日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 谷 孝夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 牧野 浩明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 神谷 信雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 圧電材料

(57) 【要約】

【課題】大振幅電界下での電界誘起歪み量が大きな圧電材料を提供することを目的とする。

【解決手段】P Z T (チタン酸ジルコン酸鉛) セラミックスに、A gを除く貴金属元素 (R u、R h、P d、O s、I r、P t、A u)、または該貴金属元素とA gとの合金を、該P Z Tセラミックス100容量部に対して0.35容量部以上添加したことを特徴とする圧電材料。P Z T中に貴金属粒子が分散して電界誘起歪み量を大きくできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）セラミックスに、Agを除く貴金属元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au）、または該貴金属元素とAgとの合金を、該PZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部以上添加したことを特徴とする圧電材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PZTセラミックス材料に貴金属またはその合金が分散添加された圧電材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来PZTセラミックス材料に貴金属を添加した圧電材料としては、特開平3-223149号に、Agを添加したPZT材料が開示されているが、Agは低熔点（961℃）でかつ酸化されやすいため、PZT材料中に固溶するかあるいは酸化物となってしまう、圧電材料の貴金属粒子分散による歪み性能向上機構を発現できない。また特開平7-232962号公報にはチタン酸ジルコン酸鉛に対してパラジウム金属粉末を0.02～0.4重量%（0.4重量%は約0.27容量%に相当）添加したPZT材料が開示されている。しかし、この場合はPZT材料中での貴金属粒子の体積割合が少なすぎて、圧電材料の金属粒子分散による歪み性能向上機構を発現できない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、大振幅電界下での電界誘起歪み量が大きな圧電材料を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、PZTセラミックス材料の電界誘起歪み量について鋭意研究を重ね本発明を完成したものである。本発明の圧電材料は、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）セラミックスに、Agを除く貴金属元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au）、または該貴金属元素とAgとの合金を、該PZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部以上添加したことを特徴とする。

【0005】該貴金属元素またはAgとの合金の添加量はPZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部から10容量部の範囲であることが好ましい。貴金属元素または合金の添加量が、PZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部未満であると、貴金属粒子の体積割合が少なすぎて、貴金属粒子分散による歪み性能向上機構を発現しないので好ましくない。一方添加量が10容量部を超えると、貴金属粒子間の距離が近くなりすぎて電界印加時に放電や絶縁破壊を起こす可能性があるため、添加量は10容量部以下であることが望ましい。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の圧電材料は、PZTセラミックス材料に、Agを除く貴金属元素、または該貴金属元素とAgとの合金を、PZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部以上添加して構成されている。貴金属粒子がPZTセラミックス粒子の粒界に均一分散すると、すべての粒界が歪み性能向上機能を発現するため、歪み性能向上効果が大い。その点では、貴金属粒子数がPZTセラミックス粒子数よりも数倍以上多い方が望ましい。この条件を満たすためには貴金属粒子径はPZT粒子径の1/10以下であることが望ましい。

【0007】添加貴金属粒子がPZTセラミックス100容量部に対して0.35容量部未満であると貴金属粒子の分散による歪み性能向上効果が小さく好ましくない。一方、貴金属粒子量が10容量部を超えると貴金属粒子の径にもよるが導通パスができ、絶縁破壊発生の可能性があり好ましくない。したがって、貴金属粒子量は10容量%以下であることが望ましい。添加する貴金属粒子としては、熔点がPZTセラミックス材料の通常の焼成温度（1000℃以上）よりも高く、かつ耐酸化性に優れたPt、Au、Ir、Pd、Rh、Ru、Osおよびこれらの合金等が挙げられる。Agは、PZTセラミックス材料の焼成温度よりも低熔点かつ酸化され易く、焼成後に貴金属粒子として実質的に残留しないため、本発明では適用しない。但し、合金化によって耐熱性を高めたAg-Pd合金などのAg合金は、分散粒子として用いることができる。

【0008】貴金属粒子の分散方法は特に限定されない。PZTセラミックス材料粉末と貴金属粉末とを乾式あるいは湿式で混合してもよい。また、PZTセラミックス材料粉末と貴金属イオンを含む溶液（例えば白金Pソルト硝酸溶液）とを混合、乾燥してもよい。貴金属粒子の粒径、分散形態は特に限定しない。但し、貴金属粒子径がPZTセラミックス材料粒径と同程度の場合、分散量の上限の問題から貴金属粒子が存在しない粒界が増加し、歪み量向上効果が小さくなる。したがって、貴金属粒子径はPZT材料粒径の1/10以下であることが望ましい。

【0009】貴金属粒子はPZTセラミックスとの混合によっては粉碎されないもので、あらかじめPZTセラミックス焼結体粒径の1/10以下の貴金属粒子を準備することが望ましい。あるいは、貴金属イオンを含む溶液をPZTセラミックス粉末と混合、乾燥、解砕すれば、十分に微細な貴金属粒子を担持したPZT粉末が得られる。

## 【0010】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（実施例）高純度のPbO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO粉末を（Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>）



[ $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.44}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$ ] の組成式になるように所定量ずつ秤量し、十分乾燥し混合した。この混合粉末をMgOサヤを用いて700～900℃、1～10時間の条件で仮焼した。仮焼粉末をボールミル（ZrO<sub>2</sub>ボール、エタノール中）で8～72時間湿式粉碎した。スラリーを乾燥、解砕し、PZTセラミックス材料粉末を得た。このPZTセラミックス材料粉末に対して、所定量の貴金属粉末あるいは貴金属イオンを含む水溶液を添加して、湿式混合した。スラリーを乾燥、解砕し、貴金属（Pt、Pd、Ag）を、

上記のPZTセラミックス100容量部に対して、0.1容量部、0.2容量部、0.3容量部、0.35容量部、0.4容量部、0.5容量部%添加したPZTセラミックス材料粉末を得た。なお、貴金属添加量（添加体積）は、貴金属を添加せずに焼結させたPZTの密度と貴金属の密度から計算した。

【0011】得られた試料粉末を一軸プレス（399MPa）で予備成形した後、294MPaの圧力でCIP成形し、直径約15mm、厚さ約2mmの円板形状のペレットを作製した。ペレットをアルミナ製サヤを用いて、大気中、1000～1300℃、2～4時間の条件で焼成した。焼成はペレットを同一組成のパッド材に埋め込んだ状態でおこなった。焼成ペレットの両面を研磨した後、両面にイオンコータでAu電極を施した。その後、試料を80～150℃の絶縁油中で分極処理（1～5kV/mmの電界を5～60分印加）し、測定用の試料とした。測定用試料の電界誘起歪みを当所開発の微小変位測定装置を用いて測定した。本装置は高圧縮応力下でペレットの厚さ方向の歪み量（1μm以下）を精度良く測定可能である。測定条件は常温、大気中、圧縮応力20MPaとし、-0.4～+1.2kV/mmの電界を印加した際の電界誘起歪みを評価した。

【0012】図1に、貴金属無添加およびPtをPZTセラミックス100容量部に対して0.2容量部と0.4容量部添加した試料の研磨面のX線回折パターン（ $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ ）を示す。（図1中、Pt添加量はPZTセラミックス100容量部に対する割合である。）図1に示のようにPtを添加したものでは、Pt（111）、（200）ピークが観察され、ピーク強度は置換量に比例して大きくなった。すなわち、PtはPZTセラミックスには固溶しておらず、金属状態で存在することが確認された。

【0013】図2に、Pt、PdおよびAg添加量に対する電界誘起歪みを示す。（図2中基金ZP<添加量はPZTセラミックス100容量部に対する割合であ

る。）

図2のように、Pt添加系、Pd添加系では、歪み量は添加量が少ない0.3容量部以下の領域では若干低下し、その後増加するという挙動を示した。添加量が0.35容量部以上となると、歪み性能向上効果が大きくなり、未添加品以上の歪み量が得られることがわかる。それに対して、0.35容量部未満の添加では歪み性能向上効果が小さく、歪み量は未添加品以下であることがわかる。また、Ag添加品では添加量が0.35容量部以上となっても歪み性能向上効果はなく、歪み量は未添加品以下であることがわかる。

【0014】なお、粒子分散による特性向上を議論するときは分散粒子のモル数や重量ではなく占有体積が重要である。したがって、PZTセラミックスの比重は約7.5～8.0、Pdの比重は約12であるから、従来例の0.4重量%は0.25～0.27容量%、0.5重量%は0.31～0.33容量%であり、本件の請求範囲外である。

【0015】本発明のPt添加による歪み性能向上は、図1のX線回折パターンからも明らかのように、貴金属元素のPZT材料中への固溶ではなく、粒界に貴金属粒子として存在した結果である。その点では、PZTセラミックス焼成温度で酸化されにくい他貴金属元素やそれらの合金、あるいは貴金属元素によって耐熱性が向上したAg合金も、PZT材料中に同様に金属として存在し、圧電体の歪み性能向上の効果を発現すると考えられる。

【0016】

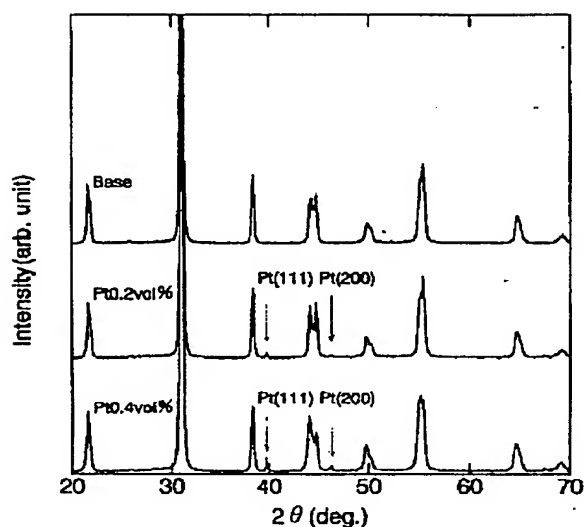
【発明の効果】PZTセラミックス材料は、電界を印加すると逆圧電効果および分域回転により歪みを生ずるが、通常個々の粒子がランダム配向しているため、電界印加時に歪み発生方向は粒子によって異なる。したがって、個々の粒子の変形は周囲の粒子によって拘束され、材料本質の歪み量が得られない。PZTセラミックス材料の粒界に貴金属粒子を分散させると、個々の粒子の変形時に貴金属粒子が塑性変形して、周囲粒子からの拘束を一部緩和すると考えられる。この拘束緩和によって、個々の粒子の歪み量が大きくなり、試料全体としての歪み量も向上すると考えられる。その結果、大振幅電界下での電界誘起歪みを大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

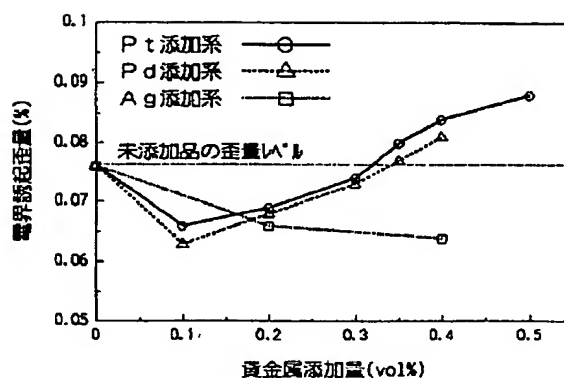
【図1】本図は白金添加量を変えた試料のX線回折パターン図である。

【図2】本図は貴金属の添加量に対する電界誘起歪みをプロットした線グラフである。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年11月21日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（実施例）高純度の  $\text{PbO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$  粉末を ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03}$ )  $[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.44}\text{Nb}_{0.03}]\text{O}_3$  の組成式になるように所定量ずつ秤量し、十分乾式混合した。この混合粉末を  $\text{MgO}$  サヤを用いて  $700\sim 900^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 10$  時間の条件で仮焼した。仮焼粉末をボールミル ( $\text{ZrO}_2$  ボール、エタノール中) で  $8\sim 72$  時間湿式粉碎した。スラリーを乾燥、解砕し、PZT セラミックス材料粉末を得た。このPZTセラミックス材料粉末に対して、所定量の貴金属粉末あるいは貴金属イオンを含む水溶液を添加して、湿式混合した。スラリーを乾燥、解砕し、貴金属 (Pt、Pd、Ag) を、上記のPZTセラミックス100容量部に対して0.1容量部、0.2容量部、0.3容量部、0.35容量部、

0.4容量部、0.5容量部%添加したPZTセラミックス材料粉末を得た。なお、貴金属添加量（添加体積）は、貴金属を添加せずに焼結させたPZTの密度と貴金属の密度から計算した。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】図2に、Pt、PdおよびAg添加量に対する電界誘起歪みを示す。（図2中貴金属添加量はPZTセラミックス100容量部に対する割合である。）図2のように、Pt添加系、Pd添加系では、歪み量は添加量が少ない0.3容量部以下の領域では若干低下し、その後増加するという挙動を示した。添加量が0.35容量部以上となると、歪み性能向上効果が大きくなり、未添加品以上の歪み量が得られることがわかる。それに対して、0.35容量部未満の添加では歪み性能向上効果が小さく、歪み量は未添加品以下であることがわかる。また、Ag添加品では添加量が0.35容量部以上となっても歪み性能向上効果はなく、歪み量は未添加品以下であることがわかる。